

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/



سنتز و مشخصه یابی نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت به روش هم رسوبی شیمیایی*

زهرا یوسفی (۱)　　سید عبدالکریم سجادی (۲)　　سمانه صاحبیان (۳)

مقاله پژوهشی

DOI: 10.22067/jmme.2022.75570.1042

چکیده *فریت کبالت ماده‌ای مغناطیسی با ساختار اسپینلی است که به دلیل مغناطش اشباع متوسط، ناهمسان‌گردی مغناطیسی، خواص نوری ویژه دارای کاربردهای گسترده است. در این پژوهش، اثر پارامتر دما بر ساختار و خواص مغناطیسی بلورهای فریت کبالت سنتزشده به روش هم‌رسوبی شیمیایی بررسی شده است. به این منظور، نمونه‌ها در دمای ۸۰، ۹۰، ۱۰۰ و ۱۱۰ °C سنتز شدند. برای سنتز فریت کبالت از هیدروکسید پتاسیم با غلظت M، کلرید آهن و کلرید کبالت به نسبت ۱:۲ استفاده شد. به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری بلورها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) و پراش انرژی پرتوی ایکس (EDS) استفاده شد. خواص مغناطیسی نیز با آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه‌ی نوسانی (VSM) بررسی شد. یافته‌ها نشان می‌دهد، افزایش دمای واکنش منجر به افزایش متوسط اندازه‌ی بلورها از ۳۷ به ۹۰ nm و مغناطش اشباع از ۳۲ تا ۷۱/۵ emu/g و شده است. نتایج نشان داد که خلوص فریت کبالت با افزایش دمای فرایند افزایش یافته است.*

واژه‌های کلیدی فریت کبالت، فرایند هم رسوبی شیمیایی، خواص مغناطیسی.

Synthesis and characterization of cobalt ferrite via co-precipitation method

Zahra Yousefi　　Sayeed Abdolkarim Sajjadi　　Samaneh Sahebian

Abstract: *Cobalt ferrite is a magnetic material with a spinel structure, and because of medium saturation, magnetic anisotropy, and interesting optical properties, have a wide range of applications. This study investigated the effect of reaction temperature on co-precipitated cobalt ferrite's structure and magnetic properties. For this purpose, samples were synthesized at 80, 90, 100, and 110 ºC. KOH 1 M, Cobalt chloride, and iron chloride at the ratio of 1:2 were used to synthesize cobalt ferrite. For the investigation structure of crystals, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, Fourier transformed infrared spectrometer (FTIR), and Energy Dispersive Spectroscopy was done. A vibration sample magnetometer was used to study magnetic properties. By increasing reaction temperature, average crystalline increased from 37 to 90 nm, and supersaturation increased from 32 to 71.5 emu/g. Results showed the purity of cobalt ferrite improved with increasing reaction temperature.*

Key Words: Cobalt ferrite, Co-precipitation, Magnetic properties.

* تاریخ دریافت مقاله ۱٤۰۰/۱۲/۹ و تاریخ پذیرش آن۱٤۰۱/۹/۹ می‌باشد.

(۱) کارشناس ارشد مهندسی مواد، گرایش شناسایی و انتخاب مواد، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

(۲) استاد، گروه مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

(۳) نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

Email: S.Sahebian@um.ac.ir

مقدمه

در دهه‌های اخیر، مواد مغناطیسی به ویژه مگنتیت و سرامیک‌های مغناطیسی با ترکیب فلز–Fe2O4 و ساختار اسپینلی به دلیل کاربردهای گسترده و متنوع، توجه زیادی را به خود جلب کرده است عنصر فلزی در این ترکیب می‌تواند یکی از عناصر روی، مس، نیکل و کبالت باشد [1]. سرامیک‌های مذکور، دارای خواص مغناطیسی مناسب، مقاومت الکتریکی بالا، پایداری شیمیایی و خواص نوری ویژه هستند [2,3]. این ذرات مغناطیسی در ساخت و طراحی حسگرها، ذخیره‌سازهای انرژی، انواع جاذب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد و کاربرد بیولوژیکی نیز دارند [4].

فریت کبالت دارای ساختار مکعبی مرکزدار است. در این ساختار، کاتیون ها (Fe^{+3} و Co^{+2}) در فضاهای هشت وجهی و چهار وجهی شبکه قرار دارند و آنیون اکسیژن (O^{-2}) در یک سلول واحد توزیع شده است [5,6]. همچنین این سرامیک مغناطیسی دارای اشباع متوسط، وادارندگی بالا، ناهمسانگردی مغناطیسی و خواص نوری جالب است [2,7] و به منظور تولید حسگرهای بسیار حساس، سلول‌های خورشیدی، دستگاه‌های مغناطیسی نوری، فیبرهای نوری و تصویربرداری تشدید مغناطیسی استفاده می‌شود [8,9].

همچنین فریت کبالت به دلیل پایداری شیمیایی و خواص فیزیکی مطلوب، انتخاب مناسبی برای کاربردهای پزشکی مانند دارورسانی هدفمند و استخراج دی–ان–ای است [3,7]. روش‌های مختلفی را می‌توان برای سنتز فریت کبالت به کار برد مانند سل–ژل، هیدروترمال، سلوترمال [10-12]، آسیاب مکانیکی، میکروامولوسیون و هم رسوبی شیمیایی [2,5].

در این تحقیق از روش هم‌رسوبی شیمیایی برای سنتز ذرات فریت کبالت استفاده شده‌است. هم‌رسوبی شیمیایی روشی ساده، سریع و کم هزینه برای تولید نانوذرات است [12]. در این روش نانوذرات از محلول فوق اشباع حاوی پیش‌ماده‌ها تحت دمای مشخص طی تغییر آنی PH محلول رسوب می‌کند. ترکیبات کلریدی، سولفیدی و نیترات‌ها به عنوان پیش‌ماده در این روش به کار برده می‌شوند [13]. هیدروکسیدهای قلیایی مانند هیدروکسید سدیم، هیدروکسید پتاسیم و آمونیوم به عنوان احیاگر در سنتز هم‌رسوبی مورد استفاده قرار می‌گیرند [15,16]. خواص فیزیکی ذرات فریت کبالت به اندازه‌ی ذرات، شکل، اندازه‌ی متوسط بلورها و ترکیب شیمیایی وابسته است، که تحت تأثیر پارامترهای هم‌رسوبی قرار دارند [16].

تغییرات دما، pH، غلظت پیش‌ماده از جمله پارامترهای مؤثر در سنتز هم‌رسوبی شیمیایی است [15,18]. پژوهش‌ها نشان می‌دهد، افزایش دمای واکنش منجر به بهبود خواص مغناطیسی و افزایش درصد بلورینگی می‌شود. در پژوهش‌های مختلفی به بررسی تاثیر دمای پایین واکنش برای سنتز فریت کبالت پرداخته‌شده است. در پژوهشی‌های انجام شده، با افزایش دمای واکنش هم‌رسوبی از ۲۰ تا ۸۰ ºC، مغناطش اشباع از ۲/٤ به حدود ۲۰ emu/g افزایش یافت [19,20].

در این پژوهش، به بررسی دمای بالای واکنش به منظور دست‌یابی به مغناطش اشباع بالا پرداخته‌شده است. نتایج محققان قبلی نشان می‌دهد مغناطش اشباع در دماهای زیر ۸۰ ºC درجه ناچیز است، بنابراین محدوده‌ی دمایی ۱۱۰–۸۰ ºC انتخاب شده است.

مواد و روش آزمایش

کلرید کبالت شش آبه با جرم مولی ۲۳۷/۹۰ g/mol و جرم مولی کلرید آهن شش آبه ۲۷۰/۳۳ g/mol (شرکت مرک، آلمان)، پتاسیم هیدروکسید و آب دیونیزه به عنوان مواد اولیه جهت سنتز فریت کبالت مورد استفاده قرار گرفت.

۱۰۰ ml محلول ۱ M هیدروکسید پتاسیم به عنوان عامل رسوب‌دهنده در دمای ۸۰ ºC ، به صورت قطراتی به محلول نمکی حاوی ۱۰۰ ml کلرید آهن با غلظت ۱ M و ۱۰۰ml محلول کلرید کبالت با غلظت ۲ M اضافه شد. پس از افزودن پتاسیم هیدروکسید، رسوبات تشکیل شد و رنگ محلول از قهوه‌ای روشن به قهوه‌ای تیره تغییر یافت. pH محلول به کمک کاغذ PH با دوره‌ی زمانی ۵ دقیقه طی فرایند کنترل و در بازه ۱۳–۱۲ نگه داشته شد. دمای واکنش به ترتیب ۸۰ ºC، ۹۰ ºC، ۱۰۰ ºC و ۱۱۰ ºC در نظر گرفته شد. از دماسنج قلمی دیجیتال برای کنترل دما طی فرایند استفاده شد. محصولات دو مرتبه آب و الکل شست و شو داده شده و به مدت ۱۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. پس از شست‌وشو نمونه‌ها در دمای ۱۰۰ ºC به مدت ۱۸ ساعت خشک شدند.

به منظور بررسی و مشخصه‌یابی ساختار بلورین ذرات فریت کبالت از آزمون پراش اشعه ایکس با لامپ Cu، طول موج A° ۱/٥٤، در محدوده‌ی زاویه‌ی ۲۰ تا ۸۰ درجه با دستگاه XRD

Exprorer-GNR Italy استفاده شد.

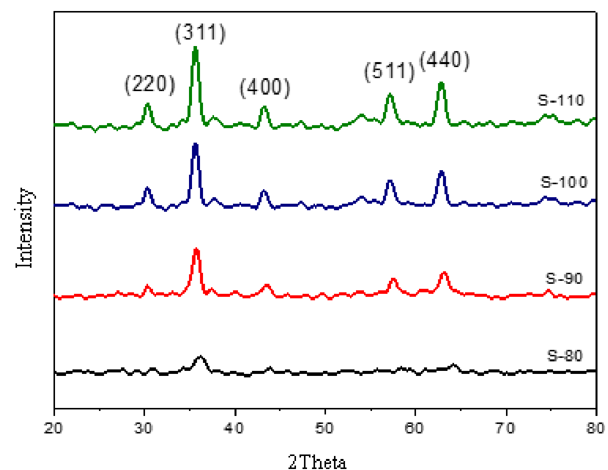
بررسی ساختار و پیوندهای فریت کبالت با استفاده از طیف‌سنج مادون قرمز با دستگاه FTIR - Thermo Nicolet, AVATAR 370، در محدوده طول موج cm^{-1} ۴۰۰۰–۴۰۰ انجام شد. بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات با آزمون مغناطیس‌سنج نمونه‌ی ارتعاشی ساخت شرکت دانش پژوه مغناطیس کاشان–مدل VSMF، با دقت emu/g ۰/۰۰۰۱ انجام شد.

به منظور بررسی شکل و مورفولوژی نانوذرات سنتزشده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل LMU-TSCAN BERNO-Mira3 با ولتاژ kV ۱۰ استفاده شد.

بحث و نتایج

شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در دمای ۸۰°C (S-80)، ۹۰ °C (S-90)، ۱۰۰°C (S-100) و ۱۱۰°C (S-110) را نشان می‌دهد. بر اساس این الگو، نمونه‌های سنتزشده دارای ساختار اسپینلی است. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس، چهار قله در زوایای ۳۰/۲۰، ۳۵/۶۱، ۴۳/۶۲ و ۶۲/۷۴ درجه وجود دارد که به ترتیب صفحات بلورین (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰) و (۴۴۰) را نشان می‌دهند.

علاوه بر این، قله جدیدی در ۵۷/۷۴ درجه مربوط به صفحه بلورین (۵۱۱) در S-90 مشاهده شد. شدت قله‌ها با افزایش دمای واکنش افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده پیشرفت واکنش‌ها و افزایش میزان بلورینگی فریت کبالت است.



شکل ۱ نمودار پراش پرتو ایکس بلورهای فریت کبالت سنتزشده در دماهای مختلف

متو سط اندازه‌ی بلورها (D) با رابطه‌ی شرر محا سبه شد. نتایج نشـان می‌دهد، با افزایش دمای واکنش، اندازه‌ی متوسط بلورها از 37 nm به 90 nm افزایش می یابد. با افزایش دمای واکنش، سـرعت رشـد جوانه‌ها و در نتیجه اندازه‌ی متوسط بلورها افزایش می‌یابد.

ثابت شبکه (a)، حجم سلول واحد (V_{cell}) و چگالی نظری (P_x) با استفاده از روابط زیر محاسبه شد. M_w و N_{av} در رابطه‌ی ۳ به ترتیب جرم مولی و عدد آووگادرو اسـت. فاصـله‌ی مکان‌های یونی (L_A و L_B) با کمک روابط (۴) و (۵) محاسـبه شـد [20]. با توجه به شـکل (۲) L_B فاصـله مکان‌های هشت وجهی و L_A فاصله مکان‌های چهار وجهی است [20].

$$a=d_{hkl}\sqrt{h^2+l^2+k^2} \quad (۱)$$

$$V_{cell}=a^3 \quad (۲)$$

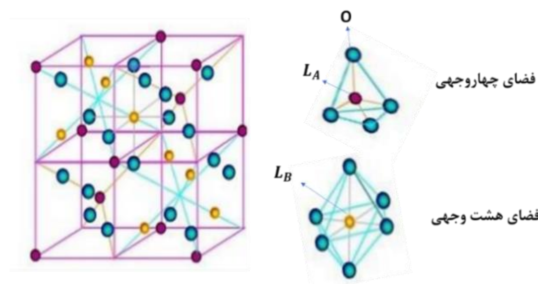
$$P_x=\frac{8M_W}{N_{av}a^3} \quad (۳)$$

$$L_A=0.25a\sqrt{3} \quad (۴)$$

$$L_B=0.25a\sqrt{2} \quad (۵)$$

جدول ۱ مشخصات بلورهای فریت کبالت سنتزشده در دماهای مختلف

کد نمونه	L_B	L_A	V_{cell} (nm³)	P_x	a	D
S-80	۲/۸۹۶	۳/۵۵۳	۰/۵۵۲	۵/۶۵	۸/۲۰	۳۷
S-90	۲/۹۳۵	۳/۶۰۰	۰/۵۷۴	۵/۴۳	۸/۳	۶۷
S-100	۲/۹۴۵	۳/۶۱۲	۰/۵۸۰	۵/۳۸	۸/۴۰	۷۸
S-110	۲/۹۴۹	۳/۶۱۷	۰/۵۸۲	۵/۳۶	۸/۴۵	۹۰



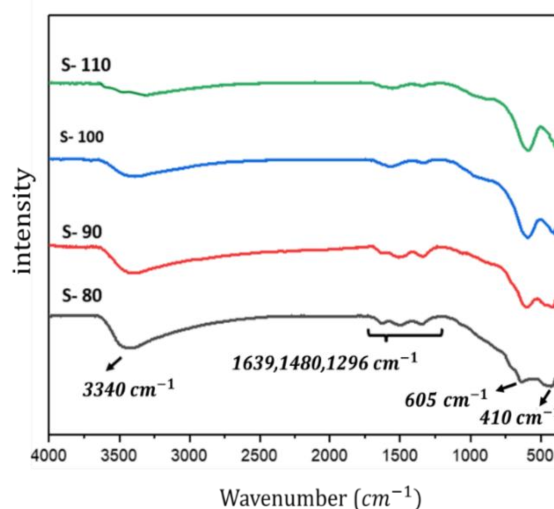
شکل ۲ ساختار بلورهای فریت کبالت و مکان‌های هشت و چهار وجهی [21]

با توجه به محاسـبات انجام شـده، با افزایش دمای واکنش، پارامتر شـبکه به صـورت جزئی از A° ۸/۲ به A° ۸/۴۵ افزایش می یابد. افزایش جزئی پارامتر شـبکه به دلیل کاهش کشـش

سطحی بلورها به دلیل افزایش اندازه‌ی آن‌ها است[19]. حجم سلول واحد از ۰/۵۵۲ nm^3 به ۰/۵۸۲ nm^3 افزایش و متعاقباً چگالی نظری ۵/۶۵ g/cm^3 به ۵/۳۶ g/cm^3 کاهش یافته است.

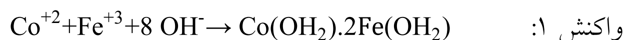
محاسبات نشان می‌دهد، فاصله‌ی مکان‌های هشت‌وجهی کوچک‌تر از مکان‌ها چهار وجهی است و هر دو مقدار با افزایش ثابت شبکه تا حدی افزایش می‌یابند. جدول (۱) مقادیر پارامتر ذکر شده هر نمونه را نشان می دهد.

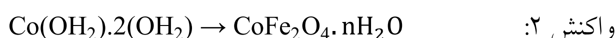
شکل (۲) طیف مادون قرمز نمونه‌های سنتزشده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۲)، قله‌های مشاهده شده در طول موج‌های ٦۰۵ و ٤۱۰ cm^{-1} مربوط به پیوند کاتیون‌های آهن و کبالت با اکسیژن در فضاهای چهار و هشت وجهی شبکه مکعبی مرکزدار است[2]. قله‌های مشاهده در طول موج‌های ۱٦۳۹ cm^{-1} مربوط به باندهای H-O-H و قله‌ی مشاهده شده در ۳۳٤۰ cm^{-1} نشان‌دهنده پیوند O-H است[4]. همچنین ریزپیک‌هایی در طول موج‌های cm^{-1} ۱۲۹٦، ۱٤۸۰ مربوط به حضور جزئی گروه هیدروکسیل است[22,23].



شکل ۲ طیف مادون قرمز بلورهای فریت کبالت سنتزشده در دماهای مختلف

برای تشکیل بلور فریت کبالت دو واکنش زیر طی فرایند سنتز انجام می‌شود. واکنش ۱ مربوط به رسوب گذاری جوانه‌های اولیه و واکنش ۲ مربوط به تشکیل ساختار فریت است. افزایش دمای سنتز، منجر به پیشرفت واکنش‌ها می شود در نتیجه، شدت قله‌های مربوط به پیوندهای O-H و H-O-H کاهش و قله های مربوط به $(Co^{+2},Fe^{+3}\text{-}O^{-2})$ افزایش می یابد [24].


واکنش ۱: $Co^{+2}+Fe^{+3}+8\,OH^{-}\rightarrow Co(OH_2).2Fe(OH_2)$


واکنش ۲: $Co(OH_2).2(OH_2)\rightarrow CoFe_2O_4.nH_2O$

شکل (۳ الف–د)، تصویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس نمونه‌های سنتز شده در چهار دمای متفاوت با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ nm را نشان می‌دهد. با توجه به شکل مورفولوژی نمونه‌ها نامنظم و گوشه‌دار است و توده‌ای شدن نیز مشاهده می‌شود که ناشی از برهم‌کنش‌های مغناطیسی بین ذرات است. افزایش اندازه‌ی ذرات با افزایش دمای واکنش با مقایسه‌ی شکل (٤–الف) و شکل (٤–د) به خوبی قابل تشخیص است.

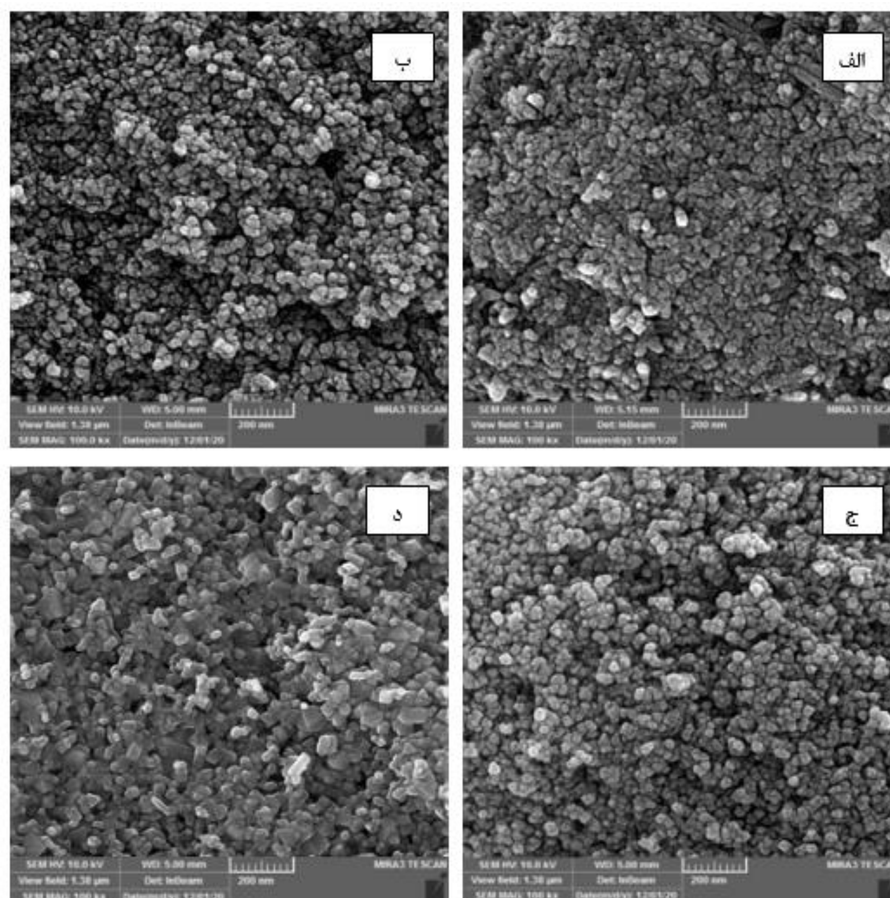
نتایج EDS (شکل ۵) نشان می‌دهد که بلورهای فریت کبالت حاوی عناصر Co، Fe و O فاقد ناخالصی‌های نمکی شامل Cl و K هستند. با توجه به فرمول شیمیایی فریت کبالت، انتظار می‌رود شدت قله‌های مربوط به عنصر Fe از Co بیشتر باشد که در شکل (۵ الف–د) قله‌ی مربوط به Fe نسبت به Co شدت بیشتری دارد. همچنین A% و W% گزارش شده این نتیجه را تأیید می‌کند.

شکل (٤ الف–د)، نتایج آنالیز مغناطیس‌سنج نمونه‌ی نوسانی را نشان می‌دهد. مقدار مغناطش اشباع (M_s)، مغناطش پسماند (M_r)، نیروی وادارندگی (H_c)، گشتاور (μ) و ناهمسانگردی مغناطیسی (K_{eff}) طبق روابط زیر محاسبه و در جدول (۲) گزارش شده است [20].

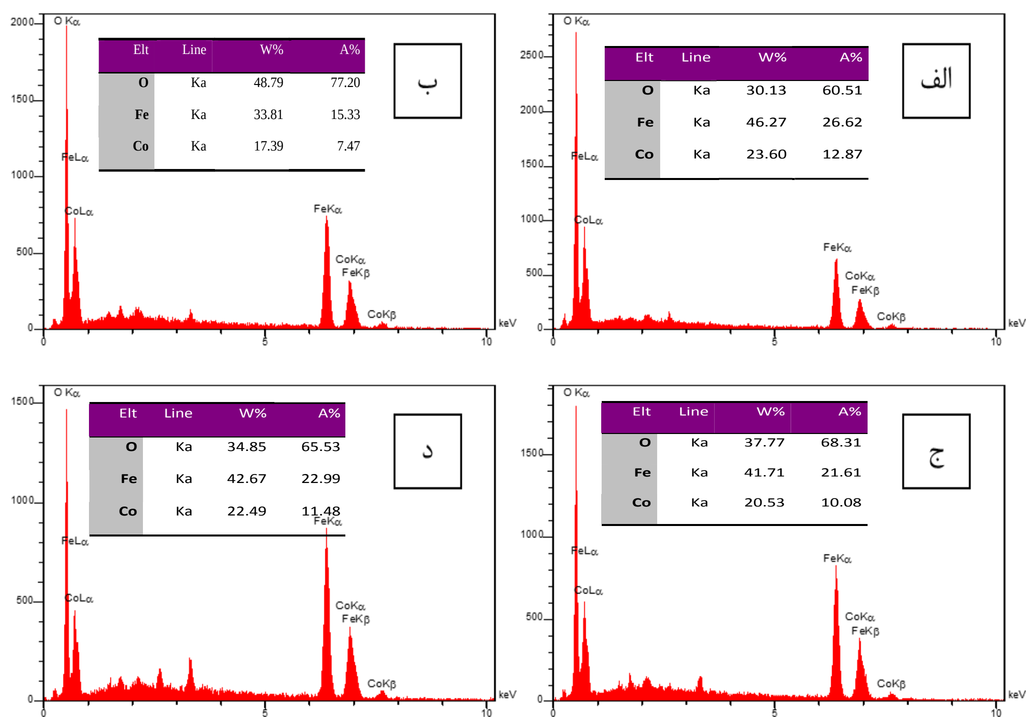
$$\mu=M_W\frac{M_S}{5585} \quad (٦)$$

$$K_{eff}=\frac{H_C\times M_s}{0.96} \quad (٧)$$

نتایج آنالیز مغناطیسی نشان می‌دهد نمونه‌های سنتز شده در دمای بالاتر که متوسط اندازه‌ی بلور آن‌ها بیشتر است، مغناطش اشباع (M_S) و گشتاور مغناطیسی (μ) بیشتری دارند؛ بررسی سایر محققان نیز این نتیجه را تایید می‌کند [26-24]. بر اساس رابطه‌ی شرر، افزایش دمای واکنش منجر به افزایش اندازه‌ی متوسط بلورها می‌شود. این امر منجر به افزایش اندازه‌ی حوزه‌های مغناطیسی و به تبع آن افزایش تعداد ممان‌های مغناطیسی و مغناطش اشباع کل می‌گردد [27].



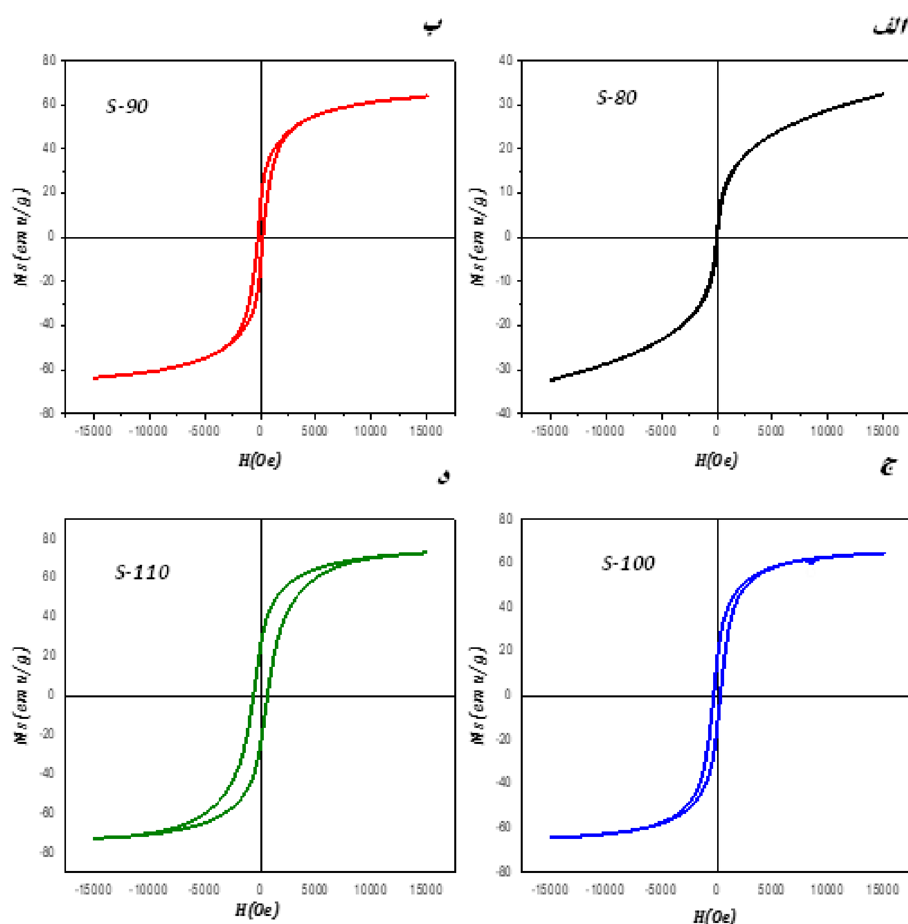
شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی: (الف) S80، (ب) S90، (ج) S100 و (د) S110



شکل ٤ EDS: (الف) S80، (ب) S90، (ج) S100 و (د) S110

جدول ۲ متغیرهای مغناطیسی نمونه‌های سنتزشده در دماهای مختلف

کد نمونه	$K_{eff} \times 10^3$ erg/cm^3	μ	H_c (kOe)	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)
S-80	٤/٢٥	١/٠٥	٠/١٢٠	٦/٧	٣٢
S-90	٩/٣٧	٢/٥٥	٠/١٦٠	٨/٦	٦٠/٥٠
S-100	٢٣/٠٦	٢/٧٢	٠/٣٤٣	١٨/٥	٦٤/٤٥
S-110	٤٦/٥٨	٢/٩١	٠/٤٦٦	٢٣/٢٢	٧١/٥



شکل ٦ حلقه‌ی پسماند مغناطیسی: (الف) S80، (ب) S90، (ج) S100 و (د) S110

اعوجاج ساختاری ناشی از پیوندهای شکسته‌شده‌ی سطحی باعث چرخش نامنظم ممان‌های مغناطیسی روی سطح می شود. با افزایش اندازه‌ی بلورها و کاهش نسبت سطح به حجم آن‌ها، اعوجاج ساختاری و گردش نامنظم ممان‌ها کاهش، در نتیجه مغناطش اشباع افزایش می‌یابد [21]. بنابراین علاوه بر علاوه بر افزایش اندازه‌ی حوزه‌های مغناطیسی، کاهش اعوجاج ساختاری باعث افزایش مغناطش اشباع نمونه‌ها با افزایش دمای واکنش می شود. طبق نتایج حا صل از آنالیز مغناطیسی مغناطش ا شباع نمونه ها با افزایش دما از ۳۲ به ۷۱/۵ emu/g افزایش یافته است.

نیروی وادارندگی مغناطیسی، همانند مغناطش اشباع به اندازه‌ی متوسط، شکل بلورها و برهم‌کنش‌های بین ذرات بستگی دارد [2]. شکل (٦) نشان می‌دهد که نیروی وادارندگی، با افزایش دما از ۰/۱۲۰ به ۰/٤٦٦ kOe افزایش یافته است.

فریت کبالت ماده‌ی مغناطیسی ناهمسانگرد است و ممان‌های مغناطیسی تمایل دارند در راستای خاصی جهت‌گیری کنند. به

طور کلی، در یک ماده مغناطیسی ناهمسانگرد، جهت چرخش آسان ممان‌های مغناطیسی بر اساس جهات بلوری تعریف می‌شود. در یک شبکه مکعبی با وجوه مرکز دار، جهت مغناطیسی ترجیحی، جهت بلوری <۱۱۱> و جهت غیر آسان جهت <۱۰۰> است [28]. با توجه به رابطه‌ی (۷) انرژی ناهمسانگردی مغناطیسی به مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی مغناطیسی بستگی دارد و مشاهده می‌شود با افزایش دمای واکنش افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به منظور دست‌یابی به مغناطش اشباع قابل ملاحظه، بلورهای فریت کبالت به روش هم‌رسوبی شیمیایی در دماهای ۸۰، ۹۰، ۱۰۰ و ۱۰۰ °C سنتز شد. نتایج حاصل از الگوهای پراش پرتوی ایکس نشان داد که در تمامی دماهای سنتز، فریت کبالت تشکیل شده است. با افزایش دمای سنتز، میزان بلورینگی و اندازه‌ی متوسط بلورها از ۳۷ تا ۹۰ nm افزایش یافته است. مغناطش اشباع بلورها با افزایش دمای سنتز از ۳۲ تا ۷۱/۵ emu/g افزایش می‌یابد که با توجه به عدم تکلیس نمونه‌ها قابل توجه است. بر اساس طیف مادون قرمز، با افزایش دمای واکنش، شدت قله‌های مربوط به پیوندهای H-O-H و O-H کاهش یافته که نشان‌دهنده‌ی افزایش خلوص فریت کبالت با افزایش دمای واکنش است.

مراجع

[1] S. Sagadevan, Z. Chowdhury, R.F Rafique,"Preparation and characterization of nickel ferrite nanoparticles via co-precipitation method," *journal material research*, vol. 21, pp. 21–25, (2018).

[2] I. Sharifi, H. Shokrollahi, M. Doroodmand, R. Safi,"Magnetic and structural studies on CoFe2O4 nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol.324, pp. 1854–1861, (2012).

[3] j. Peng, M. Hojamberdiev, Y. Xu, B. Cao, J. H. WuWang,"Hydrothermal synthesis and magnetic properties of gadolinium-doped $CoFe_2O_4$ nanoparticles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, pp. 133–137, (2011).

[4] m. Vadivel, R. Ramesh Babu, K. Sethuraman, K. Ramamurthi,"Synthesis, structural, dielectric, magnetic and optical properties of Cr substituted $CoFe_2O_4$ nanoparticles by co-precipitation method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 362, pp. 122–129, (2014).

[5] R. Mohamed, M. M Rashad, F. A Haraz, W. Sigmund,"Structure and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders synthesized using organic acid precursor method," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, pp. 2058–2064, (2010).

[6] D. S Mathew, R. Juang,"An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 129, pp. 51–65, (2007).

[7] B. J Rani, M. Ravina, B. Saravanakumar, G. Ravi, V. Ganesh, S. Ravichandran, R. Yuvakkumar,"Ferrimagnetism in cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles," *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 14, pp. 84–91, (2018).

[8] N. Daffé, F. Choueikani, S. Neveu, M. Arrio, A. Juhin, P. Ohresser, V. Dupuis, P. Sainctavit,"Magnetic anisotropies and cationic distribution in CoFe2O4 nanoparticles prepared by co-precipitation route: Influence of particle size and stoichiometry," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 460, pp. 243–252, (2018).

[9] R. Safi, A. Ghasemi, R. Shoja-Razavi, E. Ghasemi, T. Sodaee,"Rietveld structure refinement, cations distribution and magnetic features of $CoFe_2O_4$ nanoparticles synthesized by co-precipitation, hydrothermal, and combustion methods,"

Ceramics International, vol. 42, pp. 6375–6382, (2016).

[10] J. Venturini, A. Mallmann, T. Bender, R. Young, S. Zampiva, S. Arcaro, A. Da, C. Viegas, C. Pérez,"Excess of cations in the sol-gel synthesis of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$): A pathway to switching the inversion degree of spinels," J*ournal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 482, pp. 1–8, (2019).

[11] A. Kalam, A.G Al-sehemi, M. Assiri, G. Du, T. Ahmad, I. Ahmad, M. Pannipara,"Results in Physics Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H_2O_2 / visible light," *Journal of result in Physics*, vol. 8, pp. 1046–1053, (2018).

[12] J. C Aphesteguy, G.V Kurlyandskaya, J. P De Celis, A. P Safronov, N.N Schegoleva,"Magnetite nanoparticles prepared by co-precipitation method in different conditions," *Materials Chemistry and Physics*, vol.161, pp. 243–249, (2015).

[13] F. Yazdani, M. Seddigh,"Magnetite nanoparticles synthesized by co-precipitation method: The effects of various iron anions on specifications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 184, pp. 318–323, (2016).

[14] L.A Kolahalam, I.V.K Viswanath, B.S Diwakar, B. Govindh, V. Reddy, Y.L.I Murthy, "Proceedings Review on nanomaterials : Synthesis and applications," *Materials Today proceeding*, vol. 18, pp. 2182-2190, (2019).

[15] A. Katiyar, N. Kumar, A. Srivastava, "Optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method using LiOH," *Materials Today proceeding*, vol. 5, pp. 9144–9147, (2018).

[16] D. Kilinc, C.L Dennis, G.U Lee, "Bio-Nano-Magnetic Materials for Localized Mechanochemical Stimulation of Cell Growth and Death," *Advanced Material*, vol. 28, pp. 5672–5680, (2016).

[17] M.S.A Darwish, H. Kim, H. Lee, C. Ryu, J.Y Lee, J. Yoon,"Synthesis of magnetic ferrite nanoparticles with high hyperthermia performance via a controlled co-precipitation method," *Nanomaterial*, vol. 9, (2019).

[18] O. Karaagac, B. Bilir, H. Kockar,"Superparamagnetic Cobalt Ferrite Nanoparticles: Effect of Temperature and Base Concentration," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 28, pp.1021–1027, (2015).

[19] Prabhakaran, T., Mangalaraja, R. V., Denardin, J.C., J.A Jiménez,"The effect of reaction temperature on the structural and magnetic properties of nano $CoFe_2O_4$," *Ceramics. International*, vol. 43, pp. 5599–5606, (2017).

[20] T. Prabhakaran, T., R.V Mangalaraja, J.C Denardin, J.A Jiménez,"The effect of calcination temperature on the structural and magnetic properties of co-precipitated $CoFe_2O_4$ nanoparticles," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 716, pp.171–183, (2017).

[21] M. Zakaria,"Synthesis and Characterization of Functional Monodispersed Cobalt Ferrite Nanoparticles," Phd these, university mohamad V b rabat, (2019).

[22] V.P Senthil, J. Gajendiran, S.G Raj, T. Shanmugavel, G. Ramesh Kumar, C. Parthasaradhi Reddy,"Study of structural and magnetic properties of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanostructures," *Chemical Physics Letters*, vol. 695, pp. 19–23, (2018).

[23] S. Yavari, N. Mahmodi, P. Teymouri, B. Shahmoradi, A. Maleki,"Cobalt ferrite nanoparticles: Preparation, characterization and anionic dye removal capability," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 59, pp. 320–329, (2016).

[24] D.S Mathew, R.S Juang,"An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their

synthesis in microemulsions," *Chemical engineering journal*, vol. 129, pp. 51–65, (2007).

[25] N. Wu, X. Liu, C. Zhao, C. Cui, A. Xia,"Effects of particle size on the magnetic and microwave absorption properties of carbon-coated nickel nanocapsules," *journal of alloys and compound* , vol. 656, pp. 628-634, (2016).

[26] Y. Zhang, J. Xu, Q. Li, D. Cao, S. Li,"The effect of the particle size and magnetic moment of the Fe_3O_4 superparamagnetic beads on the sensitivity of biodetection," *API advance*s, vol. 9, pp. 1-6 (2019).

[27] L. Kumar, M. Kar, "Effect of annealing temperature and preparation condition on magnetic anisotropy in nanocrystalline cobalt ferrite," *IEEE Transport Magnetic*, vol. 47, pp. 3645–3648, (2011).

[28] M. Goodarz Naseri, E.B Saion, H.Abbastabar Ahangar, A.H Shaari, M. Hashim,"Simple synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticles by a thermal treatment method," *Journal of Nanomaterial*, vol. 2010, pp. 1-8, (2010).